

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11－343323

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 G 8/10

C 0 8 G 8/10

59/62

59/62

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/30

R

23/31

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平11－27061

(22) 出願日 平成11年(1999) 2 月 4 日

(31) 優先権主張番号 特願平10－87229

(32) 優先日 平10(1998) 3 月31日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号

(72) 発明者 浦上 達宣

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 田中 耕三

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72) 発明者 鈴木 孝太郎

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 変性フェノール樹脂、その製造方法、それを用いたエポキシ樹脂組成物およびその硬化物

(57) 【要約】

【解決手段】 フェノール化合物と、2価の連結基を有する化合物との交互共重合体であるフェノール樹脂が、有機プロトン酸により変性されていることを特徴とする変性フェノール樹脂、および該樹脂を硬化剤として含有するエポキシ樹脂組成物。

【効果】 変性フェノール樹脂を硬化剤として用いることにより、半田耐熱性に優れた樹脂封止材、特に、充填剤とのヌレ性が優れたエポキシ樹脂組成物を提供し、樹脂封止の信頼性を高めた。

【特許請求の範囲】

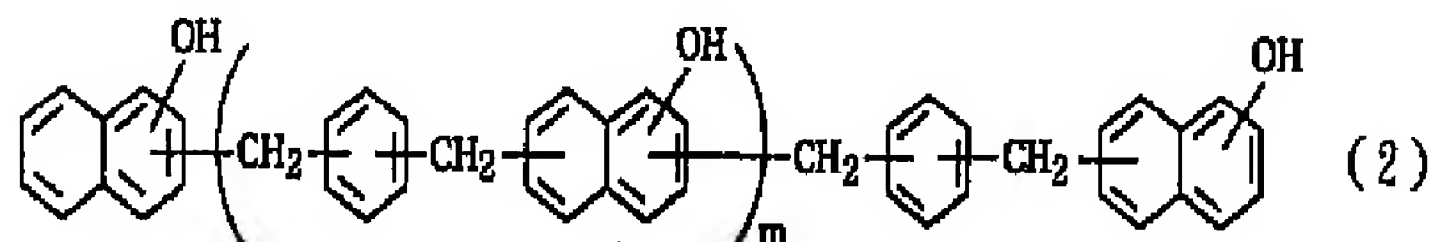
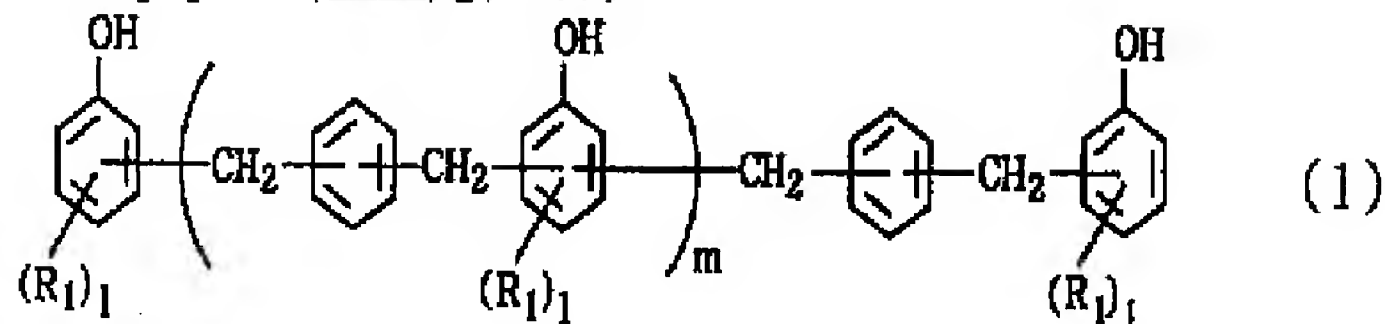
【請求項1】 フェノール化合物と2価の連結基を有する化合物との交互共重合体であるフェノール樹脂が、有機プロトン酸により変性されていることを特徴とする変性フェノール樹脂。

【請求項2】 有機プロトン酸の含有量が、フェノール樹脂に対して0.1～10000ppm（重量比）であ*

※ることを特徴とする請求項1の変性フェノール樹脂。

【請求項3】 フェノール樹脂が、一般式（1）（化1）で表されるフェノールアラルキル樹脂または一般式（2）（化1）で表されるナフトールアラルキル樹脂である請求項1または2に記載の変性フェノール樹脂。

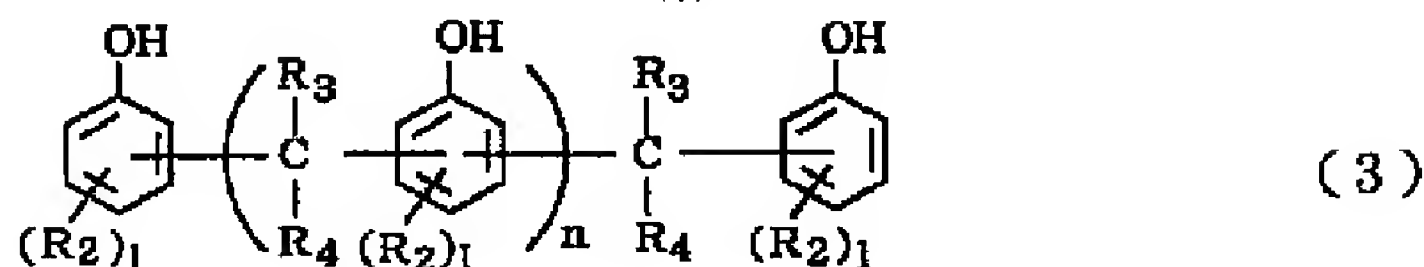
【化1】



（上式中、R₁ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、あるいはアリールを示し、1は1～3の整数を示し、繰返し単位数を示すmは0～50の範囲の整数を示す）

※【請求項4】 フェノール樹脂が、一般式（3）（化2）で表されるノボラック型樹脂である請求項1または2に記載の変性フェノール樹脂。

【化2】

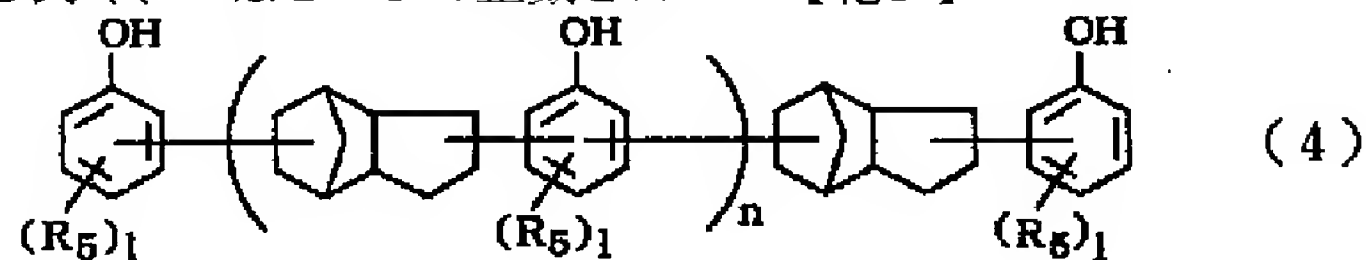


（式中、R₂ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、あるいはアリール基を示し、R₃、R₄はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいはフェニル基であり、同一であっても異なっても良く、1は1～3の整数を★

★示し、繰返し単位数を示すnは0～15の範囲の整数を示す）

【請求項5】 フェノール樹脂が一般式（4）（化3）で表されるフェノールジシクロペンタジエン樹脂である請求項1または2に記載の変性フェノール樹脂。

【化3】



（式中、R₅ は水素原子、ハロゲン原子、水酸基、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、あるいはアリール基を示し、1は1～3の整数を示し、繰返し単位数を示すnは0～15の範囲の整数を示す）

【請求項6】 フェノール樹脂に対して、有機プロトン酸を添加した後、室温～200℃の範囲において反応させることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の変性フェノール樹脂の製造方法。

【請求項7】 2官能以上のエポキシ樹脂、および、硬化剤として請求項1～5のいずれかに記載の変性フェノール樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成

☆物。

【請求項8】 さらに、硬化促進剤、有機および/または無機充填剤を含有することを特徴とする請求項7に記載のエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】 請求項7または8に記載のエポキシ樹脂組成物を熱硬化させて得られる硬化物。

【請求項10】 請求項8に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて、半導体集積回路を封止して得られる半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、注型、積層、接

着、成型、摩擦材等、様々な産業分野に於いて用いられるフェノール樹脂に関するものであり、特にIC、LSI、VLSI等半導体集積回路の封止用エポキシ樹脂組成物として有用な硬化剤であるフェノール樹脂およびそれを用いたエポキシ樹脂組成物に関するものである。より詳細には、充填剤とのヌレ性に優れる有機プロトン酸により変性されたフェノール樹脂に関するものである。

【0002】

【従来の技術】半導体集積回路の封止技術は、金属ケースやセラミックによる気密封止とポッティング、キャスティング、低圧トランスファー、粉体塗装等の方式による樹脂封止があるが、現在では主に低圧トランスファー成形法による樹脂封止が主流となっている。樹脂封止に対しては、耐湿性、耐熱ストレス性、電気的安定性等の信頼性が要求されており、これらの硬化物物性と、コスト、成型性等のバランスからエポキシ樹脂硬化物による封止が主流となっている。

【0003】近年の半導体集積回路の高密度化、高集積化および最終製品のダウンサイジング化、軽量化の流れに伴うパッケージの薄型化により、封止材に要求される性能はより厳しくなっている。特に半田耐熱性に対する要求が大きい。その対策として、樹脂の疎水性化、低応力化の検討が数多くなされている。

【0004】一方、樹脂の基本的な性能とは別に、封止材としてとらえた場合には、樹脂と充填剤との密着度が物性、特に機械的な曲げ強度や吸湿率に大きく寄与することは明白である。すなわち、樹脂と充填剤との密着性が充分でない場合には、当然のことながら全体としての強度が失われ、またその剥離している部分に水分が進入するため吸湿率が大きくなる。よって、半田耐熱性、耐クラック性の低下を引き起こす原因となる。つまり、樹脂の持つ基本的物性を十分に引き出すためには、樹脂と充填剤が充分密着していることが理想的である。このように、樹脂に対しては、基本的な物性向上とともに、充填剤と充分に密着すること、すなわちヌレ性に関して、さらなる改善が望まれている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、充填剤に対するヌレ性を改善したフェノール樹脂およびそれを硬化剤として用いたエポキシ樹脂組成物を提供すること

10

20

30

40

とにより、封止材における樹脂と充填剤との密着性を向上させ、機械的強度や耐湿性、すなわち半田耐熱性等において優れた半導体集積回路の封止用樹脂を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、低応力性、疎水性に優れ、かつ、充填剤とのヌレ性が優れた硬化剤に関して鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、①フェノール化合物と2価

の連結基を有する化合物との交互共重合体であるフェノール樹脂が、有機プロトン酸により変性されていることを特徴とするフェノール樹脂、

②有機プロトン酸の含有量がフェノール樹脂に対して0.1～10000ppm（重量比）であることを特徴とする①記載のフェノール樹脂、

③フェノール樹脂が、一般式（1）（化4）で表されるフェノールアラルキル樹脂、一般式（2）（化4）で表されるナフトールアラルキル樹脂、一般式（3）（化4）で表されるノボラック型樹脂、あるいは一般式（4）（化4）で表されるフェノールージシクロペンタジエン樹脂のいずれかである①または②記載の変性フェノール樹脂、

④フェノール樹脂に、有機プロトン酸を添加した後、室温～200℃の範囲において反応させることを特徴とする前記①～③のいずれかに記載の変性フェノール樹脂の製造方法、

⑤2官能以上のエポキシ樹脂、および、硬化剤として前記①～③のいずれかに記載の変性フェノール樹脂を含有することを特徴とするエポキシ樹脂組成物、

⑥さらに、硬化促進剤、有機および／または無機充填剤を含有することを特徴とする⑤記載のエポキシ樹脂組成物、

⑦前記⑤または⑥に記載のエポキシ樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物、

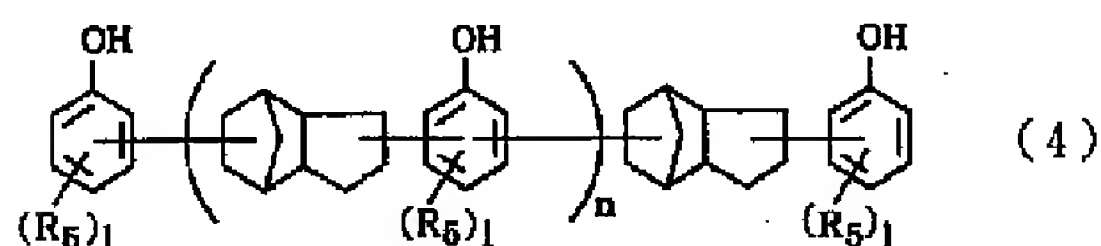
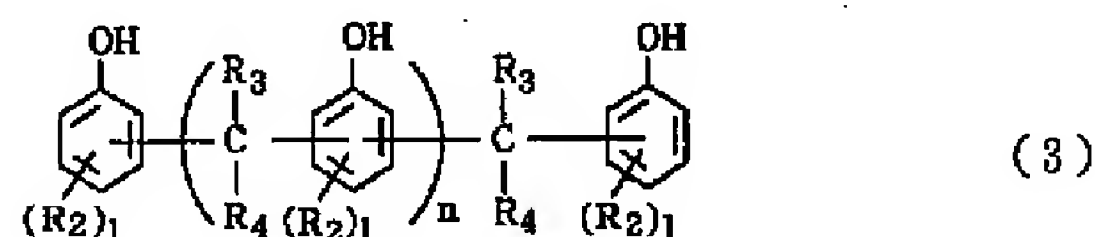
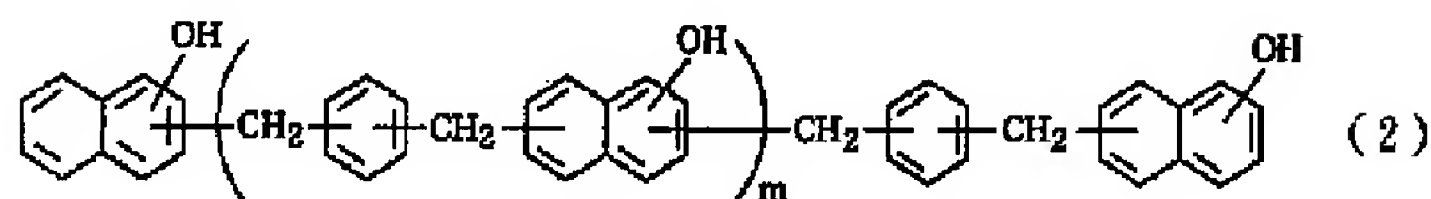
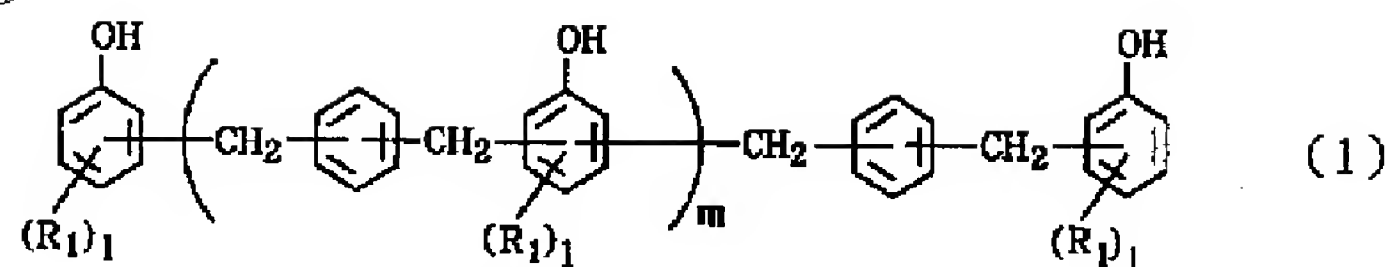
⑧前記⑥に記載のエポキシ樹脂組成物を用いて、半導体集積回路を封止して得られる半導体装置、に関するものである。

【0007】

【化4】

5

6



(上式中、 R_1 、 R_2 、 R_5 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、水酸基、直鎖、分岐または環状のアルキル基、アラルキル基、アルケニル基、あるいはアリールを示し、 R_3 、 R_4 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～6の直鎖、分岐または環状のアルキル基、あるいはフェニル基であり、同一であっても異なっても良く、1は1～3の整数を示し、繰返し単位数を示す m は0～50、 n は0～15の範囲の整数を示す)

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明に関して詳細に説明する。本発明は、有機プロトン酸により変性されていることを特徴とするフェノール樹脂およびそれを硬化剤とするエポキシ樹脂組成物に関するものである。本発明に用いるフェノール樹脂とは、フェノール化合物と2価の連結基を有する化合物が交互に共重合した形態の樹脂をいう。好ましい樹脂としては、例えば、前記一般式

(1)で表されるフェノールアラルキル樹脂、一般式

(2)で表されるナフトールアラルキル樹脂、一般式

(3)で表されるノボラック型樹脂、一般式(4)で表されるフェノールジシクロペンタジエン樹脂等が挙げられる。

【0009】前記一般式(1)で表されるフェノールアラルキル樹脂、または、一般式(2)で表されるナフトールアラルキル樹脂は、それぞれ、フェノール化合物またはナフトール化合物と2価の連結基を有する化合物であるキシリレン化合物とを、無触媒下または触媒の存在下に、反応させることにより得られる。用いられるフェノール化合物としては、例えば、フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール、 α -エチルフェノール、 p -エチルフェノール、 o - n -プロピルフェノール、 m - n -プロピルフェノール、 p - n -プロピルフェノール、 o -イソプロピルフェノール、 m -イソプロピルフェノール、 p -イソプロピルフェノール、

*ル、 o - n -ブチルフェノール、 m - n -ブチルフェノール、 p - n -ブチルフェノール、 o -イソブチルフェノール、 m -イソブチルフェノール、 p -イソブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、2,4-キシレノール、2,6-キシレノール、3,5-キシレノール、2,4,6-トリメチルフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、4-メトキシフェノール、 o -フェニルフェノール、 m -フェニルフェノール、 p -フェニルフェノール、 p -シクロヘキシルフェノール、 o -アリルフェノール、 p -アリルフェノール、 o -ベンジルフェノール、 p -ベンジルフェノール、 o -クロロフェノール、 p -クロロフェノール、 o -ブromoフェノール、 p -ブromoフェノール、 o -ヨードフェノール、 p -ヨードフェノール、 o -フルオロフェノール、 m -フルオロフェノール、 p -フルオロフェノール等が挙げられる。これらのフェノール類は、単独で、または二種類以上混合して用いてもよい。好ましいものは、フェノール、 α -クレゾール、 m -クレゾール、 p -クレゾール等である。また、ナフトール化合物としては、 α -ナフトール、 β -ナフトールである。

【0010】2価の連結基を有する化合物であるキシリレン化合物としては、キシリレンジハライド、キシリレンジグリコールおよびその誘導体を用いられる。例えば、 α 、 α' -ジクロロ- p -キシレン、 α 、 α' -ジクロロ- m -キシレン、 α 、 α' -ジクロロ- o -キシレン、 α 、 α' -ジブromo- p -キシレン、 α 、 α' -ジブromo- m -キシレン、 α 、 α' -ジブromo- o -キシレン、 α 、 α' -ジヨード- p -キシレン、 α 、 α' -ジヨード- m -キシレン、 α 、 α' -ジヨード- o -キシレン、 α 、 α' -ジヒドロキシ- p -キシレン、 α 、 α' -ジヒドロキシ- m -キシレン、 α 、 α' -ジヒドロキシ- o -キシレン、 α 、 α' -ジメトキシ- p -

ーキシレン、 α 、 α' ージメトキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージメトキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージエトキシー p ーキシレン、 α 、 α' ージエトキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージエトキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージ n ープロポキシー p ーキシレン、 α 、 α' ー n ープロポキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージ n ープロポキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージ i ソプロポキシー p ーキシレン、 α 、 α' ージ i ソプロポキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージ i ソプロポキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージ n ーブトキシー p ーキシレン、 α 、 α' ージ n ーブトキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージ n ーブトキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージ i ソブトキシー p ーキシレン、 α 、 α' ージ i ソブトキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージ i ソブトキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージ t ertーブトキシー p ーキシレン、 α 、 α' ー t ertーブトキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージ t ertーブトキシー o ーキシレン等が挙げられる。これらは単独で、あるいは二種以上を混合して用いられる。

【0011】好ましいのは、 α 、 α' ージクロロー p ーキシレン、 α 、 α' ージクロロー m ーキシレン、 α 、 α' ージクロロー o ーキシレン、 α 、 α' ージヒドロキシー p ーキシレン、 α 、 α' ージヒドロキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージヒドロキシー o ーキシレン、 α 、 α' ージメトキシー p ーキシレン、 α 、 α' ージメトキシー m ーキシレン、 α 、 α' ージメトキシー o ーキシレンである。

【0012】上記したフェノール化合物やナフトール化合物（以下、フェノール化合物という）と、キシリレン化合物との反応に際しては、塩酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸等の鉱酸類、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸、 p ートルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸等の有機カルボン酸類、トリフルオロメタンスルホン酸等の超強酸類、アルカンスルホン酸型イオン交換樹脂のような、強酸性イオン交換樹脂類、パーフルオロアルカンスルホン酸型イオン交換樹脂の様な、超強酸性イオン交換樹脂類（商品名：ナフィオン、Nafion、DuPont社製）、天然および合成ゼオライト類、活性白土（酸性白土）類等の酸性触媒を用い、50～250℃において、実質的に原料であるキシリレン化合物が消失し、且つ反応組成が一定になるまで反応させる。反応時間は原料や反応温度にもよるが、おおむね1時間～15時間程度であり、実際には、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）等により反応組成を追跡しながら決定すればよい。反応後、未反応フェノール化合物を回収する。

【0013】尚、 α 、 α' ー p ーキシレンのようなハロゲンキシレン誘導体の場合は、対応するハロゲン化水素ガスを生じながら無触媒にて反応が進行するため、例外的に酸触媒は必要としない。その他の場合は、酸触媒の

存在下において反応が進行し、対応する水またはアルコールが生じる。フェノール化合物とキシリレン化合物との反応モル比は、通常、フェノール化合物を過剰に用いる。この反応では、フェノール化合物の量により平均分子量が決定し、フェノール化合物がより多く過剰にあるほど平均分子量の低いフェノールアラキル樹脂が得られる。

【0014】この様にして製造されているフェノールアラキル樹脂の代表的なものとしては、例えば、三井化学（株）社製：ミレックスXLC-3Lがある。このものはフェノールと p ーキシリレン化合物との縮合物である。尚、フェノール化合物部分がアリルフェノールであるフェノールアラキル樹脂の場合は、アリル化されていないフェノールアラキル樹脂にアリルハライドを反応させ、アリルエーテルを経て、クライゼン転移によりアリル化する方法により得ることも可能である。

【0015】一般式（3）で表されるノボラック型フェノール樹脂は、公知慣用の方法、すなわち、フェノール化合物とアルデヒド類、ケトン類とを、酸触媒の存在下において反応させることにより製造される。用いられるフェノール化合物は前記のフェノールアラキル樹脂の場合と同様である。2価の連結基を有する化合物として用いられる化合物は、アルデヒド類、ケトン類であり、具体的に例示すればホルムアルデヒド（ホルマリン）、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、シクロヘキシルアルデヒド、アセトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン等である。

【0016】両者を、塩酸やシュウ酸、さらには先に挙げたような各種の酸触媒の存在において反応させ、触媒である酸の中和が必要な場合は中和、洗浄を行い、未反応フェノール化合物が存在する場合は、これを回収して目的とするノボラック型樹脂を得ることが出来る。尚、フェノール化合物と、アルデヒド類、ケトン類との反応モル比は、通常、フェノール化合物を過剰に用い、反応後、未反応フェノール化合物を回収する。

【0017】代表的なものとしては、昭和高分子（株）社製：BRG#556、三井化学（株）社製：VR8310等がある。前者はフェノールとホルマリン（ホルムアルデヒド）との縮合物であり、後者は同じ縮合物からビスフェノール体を蒸留によりカットした残渣物である。

【0018】また、一般式（4）で表されるフェノールージシクロペンタジエン樹脂は、例えば、フェノール化合物と、2価の連結基であるジシクロペンタジエンを、酸触媒の存在下に反応させることにより得られる。この場合に用いられるフェノール化合物も、前記のフェノール化合物と同様である。このフェノール化合物に、ジシクロペンタジエンを、メタンスルホン酸の様な有機酸、トリフルオロメタンスルホン酸の様な超強酸、強酸性イオン交換樹脂、超強酸性イオン交換樹脂、三ふっ化ホウ

10

20

30

40

50

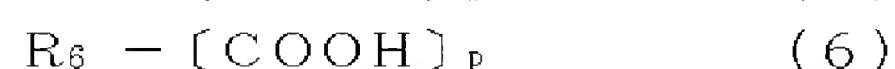
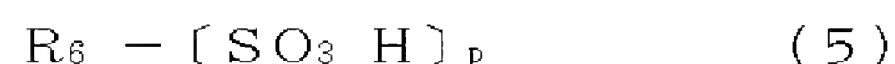
素（エーテル錯体）の様なルイス酸等の酸触媒の存在下において反応させる。

【0019】この反応は、①ジシクロペンタジエンのフェノール水酸基への付加によるエーテル化、②エーテル体の転移による水酸基の再生の二段階の反応である。この反応もフェノール過剰において行い、反応後、未反応フェノールを除去して目的物を得る。必要によっては、酸触媒の中和、除去行程を入れても良い。代表的なものとして三井化学（株）社製：DPR#5000等がある。

【0020】本発明の変性フェノール樹脂は、上記したフェノール樹脂を、有機プロトン酸により変性したものである。その製造方法は、有機溶媒の存在下、または非存在下に、フェノール樹脂と有機プロトン酸とを、室温～200℃の範囲で反応させることを特徴とする方法である。生産効率、作業性等を勘案すると、次のような方法が望ましい。すなわち、フェノール樹脂を軟化点以上の温度、好ましくは50℃～200℃、より好ましくは80℃～180℃、特に好ましくは90℃～150℃の温度範囲において、溶融させ、十分に攪拌されている状態として、目的とする有機プロトン酸を添加し、反応させる方法である。なお、フェノール樹脂の水酸基や有機プロトン酸と反応しない有機溶媒を用い、フェノール樹脂を溶解した溶液の状態でも反応させることも可能である。

【0021】この時用いられる有機溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン等の芳香族ハロゲン化炭化水素類、ジクロルメタン、1,2-ジクロルエタン、1,1,2-トリクロルエタン、クロロホルム、四塩化炭素等のハロゲン化炭化水素類、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドン等の非プロトン系極性溶媒、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類等が挙げられ、中でもトルエン、クロロベンゼンが好ましい。

【0022】これら有機溶媒の使用量は特に限定されるものではないが、フェノール樹脂に対して重量で0.5～10倍の範囲、好ましくは同量～5倍の範囲であり、反応終了後、減圧蒸留等任意の方法で留去すればよい。反応に必要な時間は、温度にもよるが、大体10分～5時間、現実的な生産を考えれば1時間～5時間程度攪拌を行えば十分である。本発明において用いられる有機プロトン酸は、一般式(5)または(6)で表されるもので、1分子中にスルホン酸基またはカルボン酸基を少なくとも1つ以上含んだ化合物を表す。



（式中、 R_6 はアルキル基、アラルキル基またはアリー

ル基を表し、 p は1～3の整数を表す）

【0023】 R_6 としては、例えば、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、イソペンチル基、*tert*-ペンチル基、ネオペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、*tert*-オクチル基、2-エチルシクロヘキシル基等のアルキル基；ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等のアラルキル基；フェニル基、4-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、2-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、2-ヒドロキシフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基等のアリール基、等が挙げられる。

【0024】具体的に、好ましい有機プロトン酸を挙げれば、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、*n*-プロパンスルホン酸、*n*-ヘプタンスルホン酸、シクロヘキシルスルホン、ベンゼンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、4-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、1-ナフチルスルホン酸、2-ナフチルスルホン酸、フェニル酢酸、サリチル酸、安息香酸、*p*-ヒドロキシ安息香酸等であり、特に好ましくは

-トルエンスルホン酸、サリチル酸、安息香酸である。

【0025】有機プロトン酸の使用量は、変性されるフェノール樹脂に対して、重量で0.1ppm～1000ppm、好ましくは1ppm～1000ppm、より好ましくは5ppm～500ppmの範囲である。

【0026】添加された有機プロトン酸は、樹脂中においては均一に分散し、有機スルホン酸の場合には、その一部はフェノール樹脂のフェノール芳香環をスルホン化する場合もある。

【0027】本発明のエポキシ樹脂組成物は、2官能以上のエポキシ樹脂に、硬化剤として本発明の変性フェノール樹脂を含有させたものである。本発明のエポキシ樹脂組成物は、本発明の変性フェノール樹脂と2官能以上のエポキシ樹脂の他に、硬化促進剤、有機および/または無機充填剤を含有していることが好ましい。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物は、カップリング剤、離型剤、難燃剤、等を含有していてもよい。

【0028】本発明のエポキシ樹脂組成物で用いられる2官能以上のエポキシ樹脂としては、1分子中に2つ以上のエポキシ基を有するものはすべて含まれる。具体的には、オレフィン類の酸化や水酸基のグリシジルエーテル化、1,2級アミン類のグリシジルアミン化、カルボン酸のグリシジルエステル化等により得られるエポキシ基を持つものである。これらのエポキシ化され得る原料としては、カテコール、レゾルシン、ハイドロキノンの様なジヒドロキシベンゼン類；2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、2-(3-ヒドロキシフェニル)-2-(4'

11

-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン(ビスフェノールF)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン(ビスフェノールS)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルシクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メチルベンゼン、4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジヒドロキシ-2,2',6,6'-テトラメチルビフェニル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、6,6'-ジヒドロキシ-3,3,3',3'-テトラメチル-1,1-ススピロビンダン、1,3,3-トリメチル-1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-インダン-6-オール等のビスフェノール類;テトラフェニロールエタン、ナフトール-クレゾールレゾール縮合物等のオリゴフェノール類;フェノールノボラック類、クレゾールノボラック類;さらに本発明において変性され得る原料であるフェノールアラキル樹脂、フェノール-ジシクロペンタジエン交互共重合樹脂等が挙げられる。

【0029】本発明のエポキシ樹脂組成物で用いられる充填剤としては、粉末状、平板状、繊維状等の各種形状の充填剤や補強材等が用いられる。好ましい充填剤および補強材としては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の金属酸化物、水酸化アルミニウムなどの金属水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等の金属炭酸化物、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム等の天然および合成ケイ酸塩、天然および合成ケイ酸、グラファイト、カーボンブラック、木粉、ナットシェル粉末、フッ素系樹脂粉末、二硫化モリブデン、三酸化アンチモン、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ロックウール、鉍物繊維、セラミック繊維、セルローズ繊維、アルミナ繊維、チタン酸カリウム繊維、炭素繊維、ポリアミド繊維、有機充填剤等が挙げられる。また、硬化促進剤としては、アミン化合物、有機リン化合物、および、これらの変性物等が挙げられる。

【0030】カップリング剤としては、シラン系カップリング剤等が、離型剤としては、ワックス、オイル等が、難燃剤としては、ブロム化エポキシ樹脂、酸化アンチモン等が、それぞれ例示される。さらに、本発明のエポキシ樹脂組成物には、染料、顔料等の添加剤等を添加しても良く、必要に応じて、メタノール、エタノール等の有機溶媒を加えても良い。また、本発明の樹脂以外の硬化剤、例えば、ヘキサメチレンテトラミン、パラホルムアルデヒドやトリオキサンなどの架橋メチレン源、あるいは、フェノールノボラック樹脂等を、本発明の効果を損なわない範囲で併用してもよい。

【0031】本発明の硬化物は、前記の2官能以上のエポキシ樹脂に、硬化剤として本発明の変性フェノール樹脂を含有させたエポキシ樹脂組成物、あるいは、この組成物に硬化促進剤、有機および/または無機充填剤を含有させて得られるエポキシ樹脂組成物を熱硬化させることによって得られる。また、本発明の半導体装置は、前

12

記の2官能以上のエポキシ樹脂、硬化剤として本発明の変性フェノール樹脂、さらに、硬化促進剤、有機および/または無機充填剤を含有するエポキシ樹脂組成物で半導体集積回路を封止することにより得られる。

【0032】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。なお、実施例中、「部」は「重量部」を示す。なお、実施例中の物性値の測定方法を以下に示す。

10 <曲げ強度測定法>金型温度 165℃、トランスファー圧力 7MPaで、トランスファー成形したのち、165℃で6時間熱処理した。そののち、JIS K-6991に準拠して成形品の曲げ強度を測定した。

<破断面観察法>曲げ強度測定に供した成形品の曲げ破壊断面を走査型電子顕微鏡で観察した。

【0033】実施例1

温度計、攪拌装置を備えたガラス製反応装置に、フェノール156g(1.7モル)を装入し、攪拌しながら昇温して、内温を100~110℃の範囲に保った。次に、同温度を保ちながら、 α , α' -ジクロロ-p-キシレン175g(1モル)を2時間かけて分割添加した。途中、発生する塩化水素ガスは、アスピレーターによる吸引を行って洗気瓶に捕集した。添加終了後、内温を3時間かけて150℃まで昇温した。この後、温度150~160℃で6時間熟成を行って反応を終了した。次に、この反応溶液から真空下で未反応フェノールを回収した。この処理中、内温は170℃まで、真空圧力は2mmHgまでとした。未反応フェノールを回収した粘調な反応液を、直ちに磁性皿に排出し、放冷してフェノールアラキル樹脂198gを得た。これは前記式(1)で表されるフェノール重合体であり、軟化点73℃(JIS K-2207による)、数平均分子量(Mw)950(ポリスチレン換算)、水酸基当量176g/eqであった(以下、樹脂-1と称する)。この樹脂-1を、あらかじめ115℃から120℃で40分間加熱し、融液としたのち、樹脂100部に対して、0.01部の割合でp-トルエンスルホン酸を加え、この温度で60分間攪拌した。この時、p-トルエンスルホン酸は直ぐに溶解、混合しフラスコ内は均一となった。そののち、樹脂を排出、冷却してから粉碎して、本発明の酸変性樹脂を得た。

【0034】この樹脂100部に対して、油化シェルエポキシ社製YX-4000Hを112部、シランカップリング処理を施したシリカを1440部、触媒トリフェニルホスフィン(TPP)を2部、カルバナワックスを4.5部の割合で配合し、80℃で5分間ロール混練した。冷却後、粉碎してコンパウンド-1を得た。コンパウンド-1を用いてトランスファー成形し、曲げ強度を測定したところ、150MPaであった。また、曲げ破壊断面の形態は(図1)の通りであり、シリカ表面に樹脂

13

がこびりついており、母材破壊していることがわかった。なお、図中のスケールバーの長さは、 $10\mu\text{m}$ である。さらに、上記コンパウンド-1の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして、封止材用コンパウンド-1'を得た。このコンパウンド-1'を用いて、フラットパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に試験用素子($10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 角)を搭載した後、トランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト(クラック発生テスト)を行ったところ、クラックの発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0035】比較例1

実施例1において、樹脂-1を、酸変性せずにそのまま用いた以外は、同様にしてコンパウンド-2を得た。このコンパウンド-2を用いてトランスファー成形し、曲げ強度を測定したところ、 95MPa であった。また、曲げ破断面の形態は(図2)の通りであり、シリカ表面が平滑であり、界面破壊していると推定された。なお、図中のスケールバーの長さは、 $10\mu\text{m}$ である。さらに、上記コンパウンド-2の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして、封止材用コンパウンド-2'を得た。このコンパウンド-2'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト(クラック発生テスト)を行ったところ、20個のうち3つにクラックの発生がみられた。

【0036】実施例2

温度計、攪拌装置を備えたガラス製反応装置に、フェノールノボラック樹脂200g〔商品名BRG#558、数平均分子量(Mw)750(ポリスチレン換算)、水酸基当量104g/eq、昭和高分子(株)社製〕(以下、樹脂-2と称する)を装入した。この樹脂-2を、あらかじめ 115°C から 120°C で40分間加熱し、融液としたのち、樹脂100部に対して、0.01部の割合でp-トルエンスルホン酸を加え、この温度で60分間攪拌した。この時、p-トルエンスルホン酸は直ぐに溶解、混合しフラスコ内は均一となった。そののち、樹脂を排出、冷却してから粉碎して、本発明の酸変性樹脂を得た。

【0037】この樹脂100部に対して、油化シェルエポキシ社製YX-4000Hを112部、シランカップリング処理を施したシリカを1440部、触媒トリフェニルホスフィン(TPP)を2部、カルバナワックスを4.5部の割合で配合し、 80°C で5分間ロール混練した。冷却後、粉碎してコンパウンド-3を得た。コンパウンド-3を用いてトランスファー成形し、曲げ強度を測定したところ、 155MPa であった。さらに、上記コンパウンド-3の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウ

14

ンド-3'を得た。このコンパウンド-3'を用いて、フラットパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に試験用素子($10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 角)を搭載した後、トランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト(クラック発生テスト)を行ったところ、クラックの発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0038】比較例2

10 実施例2において、樹脂-2を、酸変性せずにそのまま用いた以外は、同様にしてコンパウンド-4を得た。このコンパウンド-4を用いてトランスファー成形し、曲げ強度を測定したところ、 95MPa であった。さらに、上記コンパウンド-4の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして、封止材用コンパウンド-4'を得た。このコンパウンド-4'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト(クラック発生テスト)を行ったところ、20個のうち3つにクラックの発生がみられた。

【0039】実施例3

温度計、攪拌装置を備えたガラス製反応装置に、フェノールジシクロペンタジエン樹脂200g〔商品名DPR#3000、数平均分子量(Mw)810(ポリスチレン換算)、水酸基当量185g/eq、三井化学(株)社製〕(以下、樹脂-3と称する)を装入した。この樹脂-3を、あらかじめ 115°C から 120°C で、40分間加熱し、融液としたのち、樹脂100部に対して0.01部の割合でp-トルエンスルホン酸を加え、この温度で60分間攪拌した。この時、p-トルエンスルホン酸は直ぐに溶解、混合しフラスコ内は均一となった。そののち、樹脂を排出、冷却してから粉碎して、本発明の酸変性樹脂を得た。

【0040】この樹脂100部に対して、油化シェルエポキシ社製YX-4000Hを112部、シランカップリング処理を施したシリカを1440部、触媒トリフェニルホスフィン(TPP)を2部、カルバナワックスを4.5部の割合で配合し、 80°C において5分間ロール混練した。冷却後、粉碎してコンパウンド-5を得た。このコンパウンド-5を用いてトランスファー成形し、曲げ強度を測定したところ、 160MPa であった。さらに、上記コンパウンド-5の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウンド-5'を得た。このコンパウンド-5'を用いて、フラットパッケージ型半導体装置用リードフレームの素子搭載部に試験用素子($10\text{mm}\times 10\text{mm}$ 角)を搭載した後、トランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト(クラック発生テスト)を行ったところ、クラックの発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果

15

が顕著に示された。

【0041】比較例3

実施例3において、樹脂-3を、酸変性せずにそのまま用いた以外は、同様にしてコンパウンド-6を得た。このコンパウンド-6を用いてトランスファー成形し、曲げ強度を測定したところ、100MPaであった。さらに、上記コンパウンド-6の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして、封止材用コンパウンド-6'を得た。このコンパウンド-6'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト（クラック発生テスト）を行ったところ、20個のうち4つにクラックの発生がみられた。

【0042】実施例4

実施例1において、p-トルエンスルホン酸の使用量を0.004部に低減させた以外は、同様にしてコンパウンド-7を得た。このコンパウンド-7を用いてトランスファー成型し、曲げ強度を測定したところ、145MPaであった。さらに、上記コンパウンド-7の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウンド-7'を得た。このコンパウンド-7'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト（クラック発生テスト）を行ったところ、クラック発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0043】実施例5

実施例1において、p-トルエンスルホン酸の使用量を0.001部に低減させた以外は、同様にしてコンパウンド-8を得た。このコンパウンド-8を用いてトランスファー成型し、曲げ強度を測定したところ、145MPaであった。また、曲げ破断面の形態は実施例1の場合と酷似しており、母材破壊していた。さらに、上記コンパウンド-8の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウンド-8'を得た。このコンパウンド-8'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト（クラック発生テスト）を行ったところ、クラック発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0044】実施例6

実施例1において、p-トルエンスルホン酸を、0.005部の安息香酸に代えた以外は、同様にしてコンパウンド-9を得た。このコンパウンド-9を用いてトランスファー成型し、曲げ強度を測定したところ、145MPaであった。また、曲げ破断面の形態は実施例1の場合と酷似しており、母材破壊していたさらに、上記コン

16

パウンド-9の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウンド-9'を得た。このコンパウンド-9'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト（クラック発生テスト）を行ったところ、クラック発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0045】実施例7

実施例1において、p-トルエンスルホン酸を、0.01部のフェニル酢酸に代えた以外は、同様にしてコンパウンド-10を得た。このコンパウンド-10を用いてトランスファー成型し、曲げ強度を測定したところ、160MPaであった。さらに、上記コンパウンド-10の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウンド-10'を得た。このコンパウンド-10'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト（クラック発生テスト）を行ったところ、クラック発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0046】実施例8

実施例1において、p-トルエンスルホン酸を、0.01部のサリチル酸に代えた以外は、同様にしてコンパウンド-11を得た。このコンパウンド-11を用いてトランスファー成型し、曲げ強度を測定したところ、160MPaであった。さらに、上記コンパウンド-11の配合にカーボンブラック3部、酸化アンチモン10部を加え、同様にして封止材用コンパウンド-11'を得た。このコンパウンド-11'を用いてトランスファー成型して試験用半導体装置を得た。この試験用半導体装置を用い、半田浴テスト（クラック発生テスト）を行ったところ、クラック発生は20個のうち1つもみられず、本発明の効果が顕著に示された。

【0047】

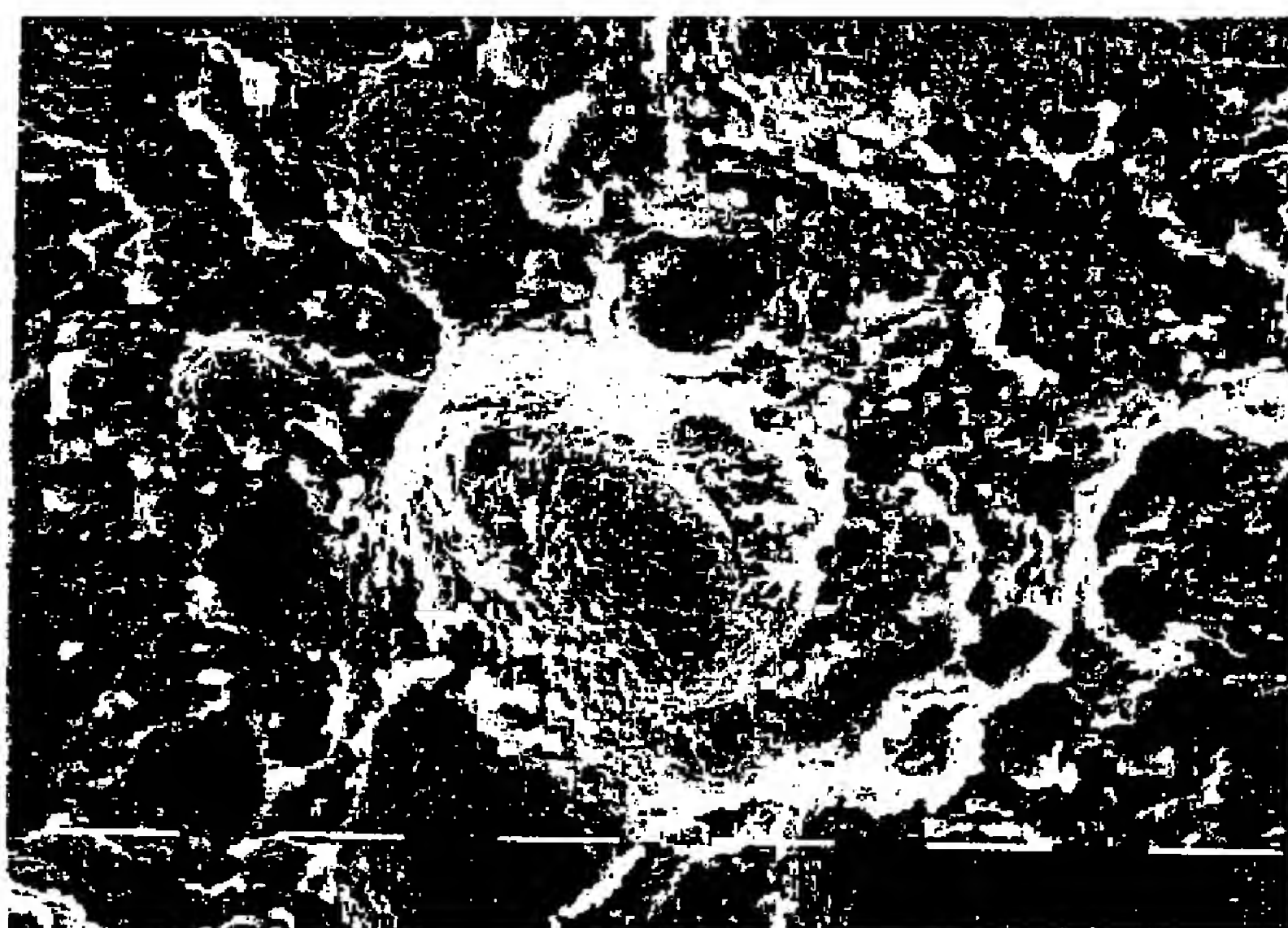
【発明の効果】本発明の変性フェノール樹脂を硬化剤として用いることにより、本発明のエポキシ樹脂組成物は、樹脂と充填剤とのヌレ性を著しく改善することを可能にし、その結果、樹脂封止の信頼性を高めることができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の変性フェノール樹脂を用いて得られた成形品（実施例1）の曲げ破断面の走査型電子顕微鏡像〔（a）1000倍、（b）5000倍〕

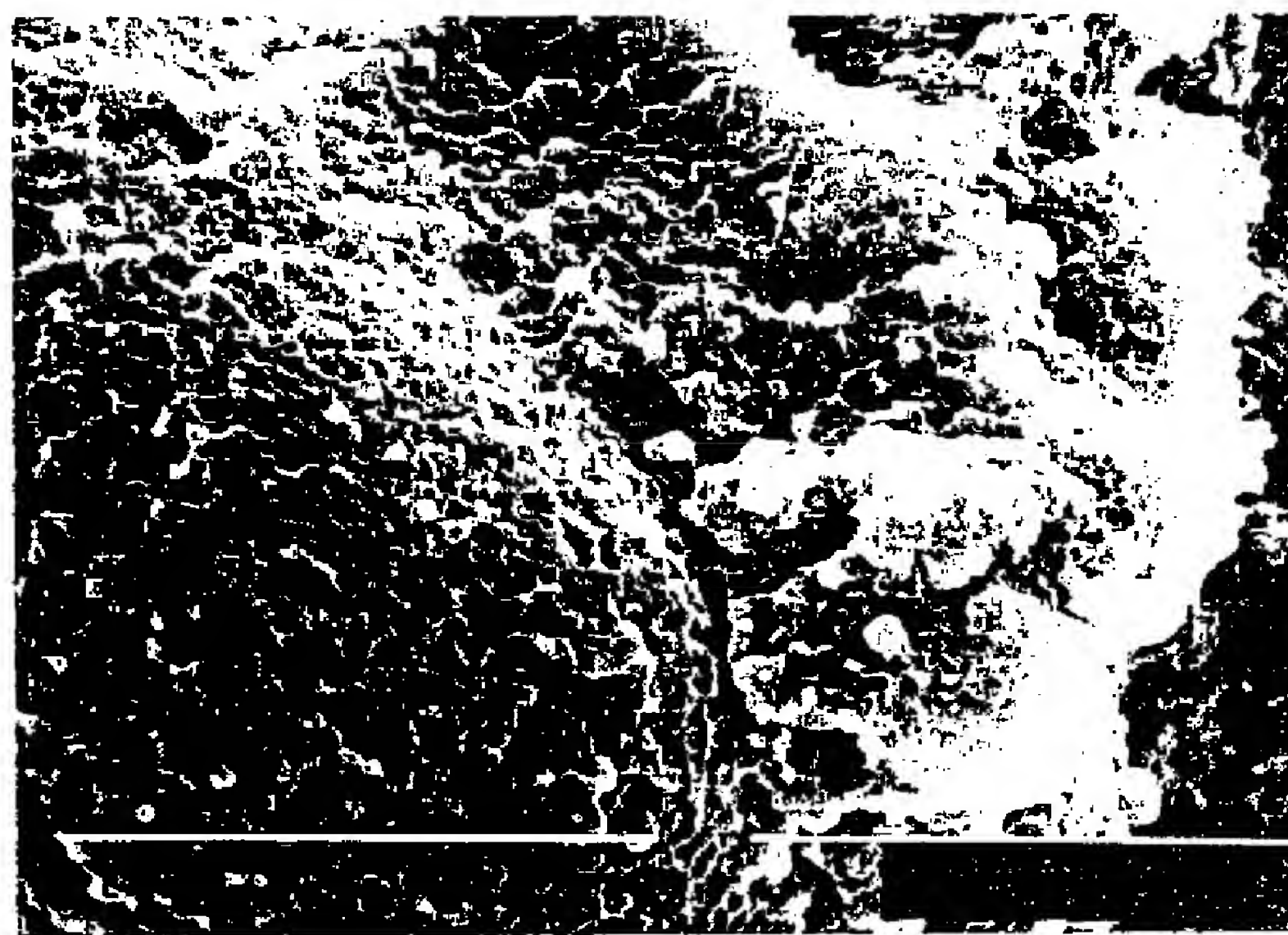
【図2】酸変性していない樹脂を用いて得られた成形品（比較例1）の曲げ破断面の走査型電子顕微鏡像〔（a）1000倍、（b）5000倍〕

【図1】



(a)

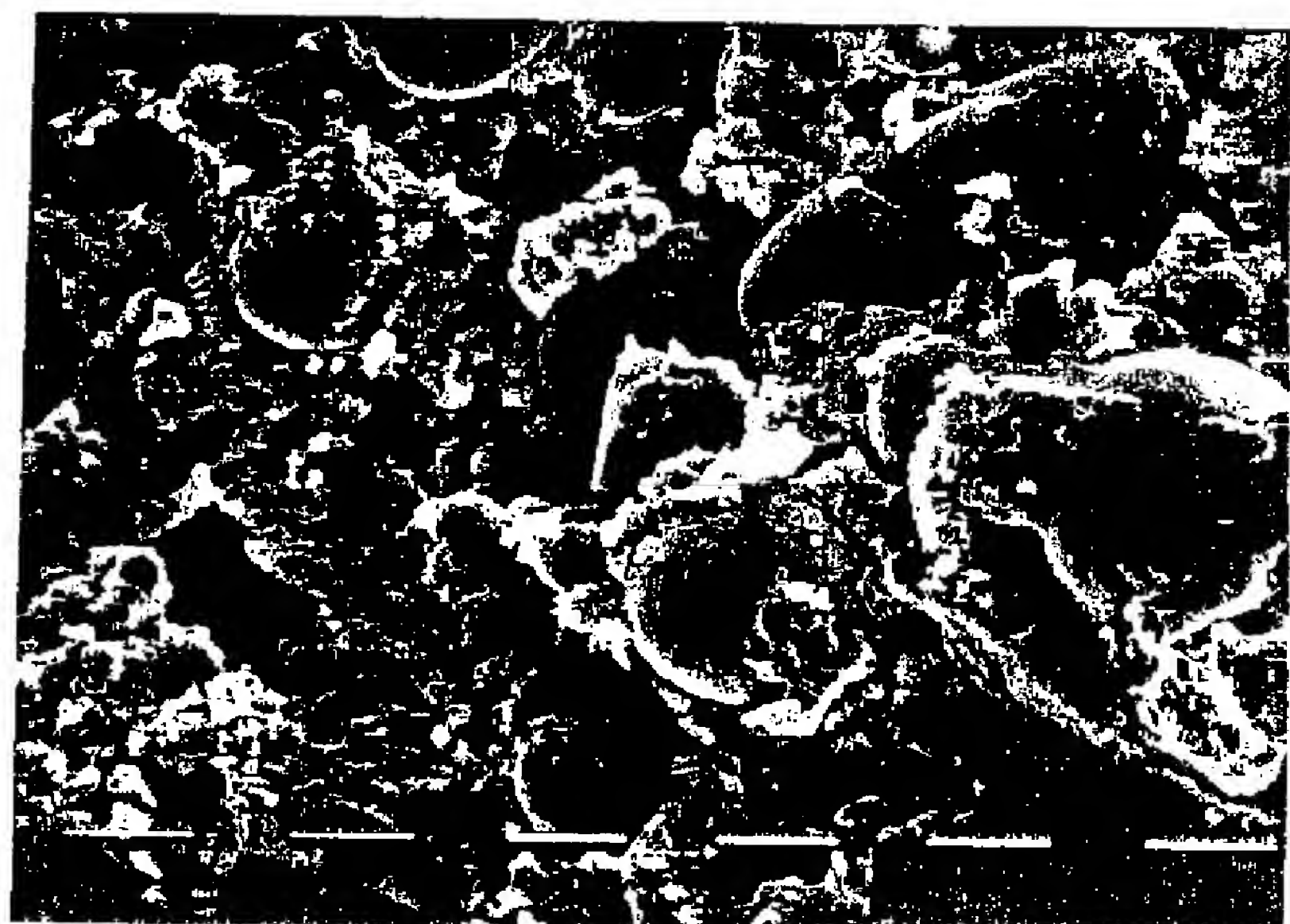
×1000



(b)

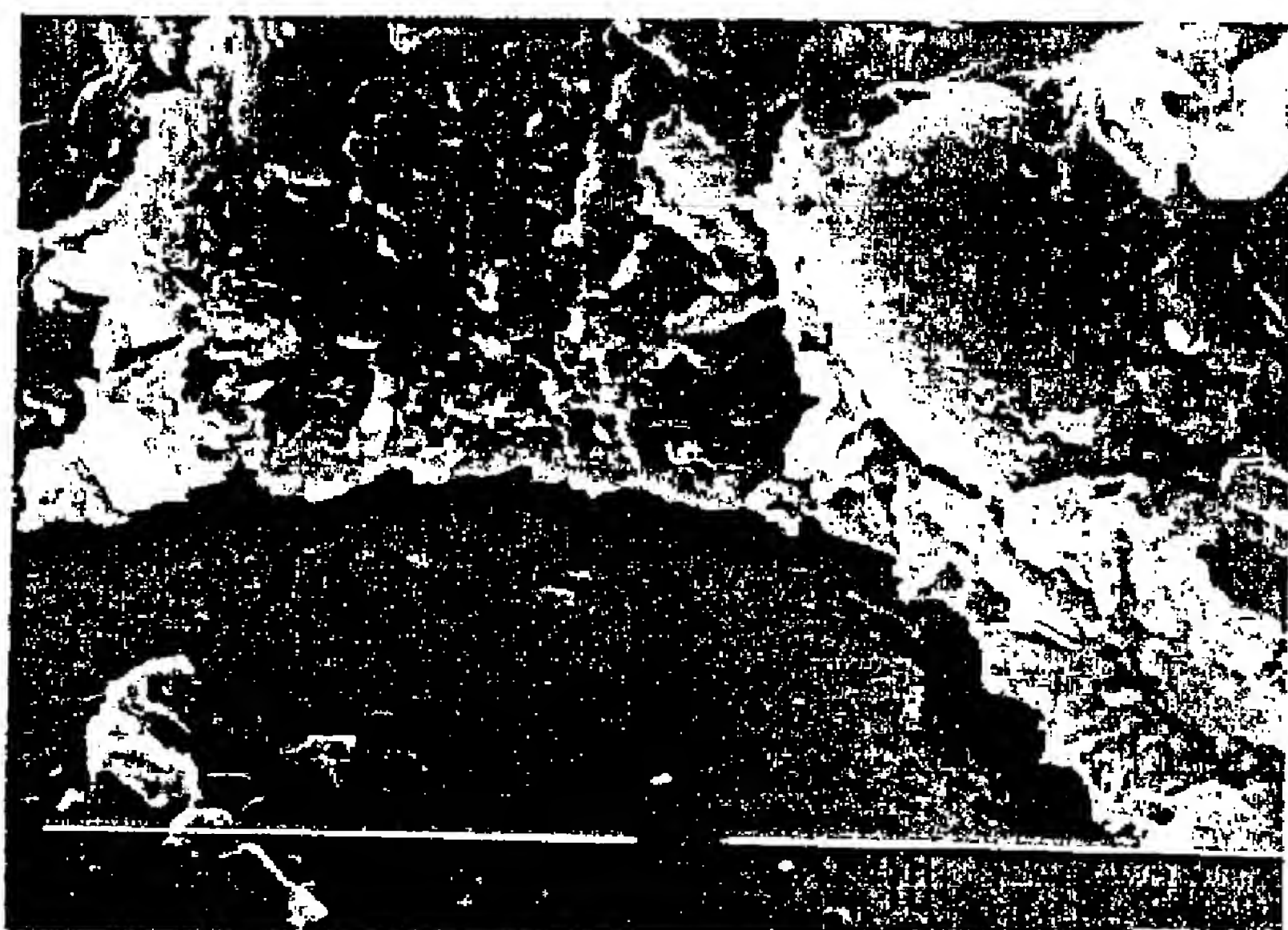
×5000

【図2】



(a)

×1000



(b)

×5000

フロントページの続き

(72)発明者 田島 卓雄
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 前田 直
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内

(72)発明者 詫摩 啓輔
神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井
化学株式会社内